

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Yuki MATSUNAMI et al.**

Serial Number: **Not Yet Assigned**

Filed: **July 11, 2003**

For: **MICROCAPSULE AND PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 11, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

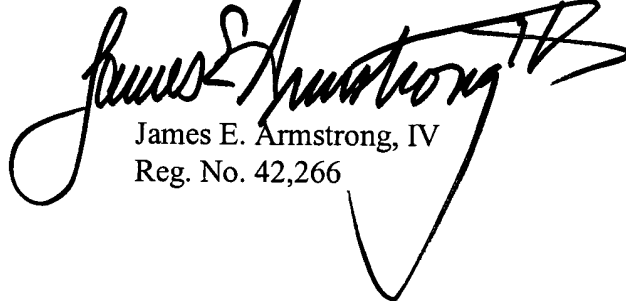
Japanese Appln. No. 2002-205177, filed on July 15, 2002.

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP


James E. Armstrong, IV
Reg. No. 42,266

Atty. Docket No.: 030815
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
JAM/yap

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-205177

[ST.10/C]:

[JP2002-205177]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 3月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3017968

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF025-02P

【提出日】 平成14年 7月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07K 17/08

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 松並 由木

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 鷲巣 信太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107515

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣田 浩一

【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】

【識別番号】 100114328

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 恵美子

【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】

【識別番号】 100115347

【弁理士】

【氏名又は名称】 松田 奈緒子

【電話番号】 06-6840-5527

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 124292

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マイクロカプセル及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マイクロカプセルのカプセル壁が、ヒドロキシル基を分子末端に有する樹状分岐分子と、イソシアネート化合物と、分子中に 2 個以上の活性水素を有する化合物との重合により得られるポリマーからなることを特徴とするマイクロカプセル。

【請求項 2】 前記分子中に 2 個以上の活性水素を有する化合物が、アミノ基を分子末端に有する樹状分岐分子である請求項 1 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 3】 樹状分岐分子が、樹状分岐ポリマー及びデンドロンから選択される請求項 1 又は 2 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 4】 樹状分岐ポリマーが、デンドリマーである請求項 3 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 5】 樹状分岐ポリマーが、ハイパーブランチポリマーである請求項 3 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 6】 マイクロカプセルの平均粒径が 0.05～50 μm である請求項 1 から 5 のいずれかに記載のマイクロカプセル。

【請求項 7】 ジアソニウム塩及び／又は電子供与性染色前駆体を内包する請求項 1 から 6 のいずれかに記載のマイクロカプセル。

【請求項 8】 水溶液中で、ポリイソシアネート化合物と、分子末端にヒドロキシル基を有する樹状分岐分子と、分子末端にアミノ基を有する樹状分岐分子とを重合させてマイクロカプセル壁を形成することを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マイクロカプセル及びその製造方法に関し、特に、感熱記録材料として好適に利用することができる耐熱性及び分散性に優れ、カプセル壁の架橋密度をコントロールすることが可能なマイクロカプセル及びその製造方法に関する

【0002】

【従来の技術】

ファクシミリやプリンター等の記録媒体として普及している感熱記録材料は、主として支持体上に電子供与性染料前駆体の固体分散物を塗布乾燥させた材料を使用している。電子供与性染料前駆体を使用した記録方式は、材料も入手し易くかつ高い発色濃度や発色速度を示すとの利点を有するが、記録後の保存条件や加熱或いは溶剤等の付着により発色し易く、記録画像の保存性や信頼性に問題があり、多くの改良が検討されてきた。

【0003】

記録画像の保存性を改善するための一つの方法として、電子供与性染料前駆体をマイクロカプセル中に内包し、記録層中で顕色剤と該染料前駆体とを隔離することにより、画像の保存性を高める方式が提案されている。この方式によって高い発色性と画像安定性を得ることができる。

【0004】

上記以外の感熱記録材料としては、ジアゾニウム塩を利用した、いわゆるジアゾ型の感熱記録材料も研究されている。このジアゾニウム塩は、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物など（カプラー）と反応して染料を形成するものであるが（通常、塩基性化合物が反応促進剤として用いられる）、同時に感光性も有し、光照射によりその活性を失うものである。これらの性質を利用して最近では感熱記録材料にも応用され、ジアゾニウム塩とカプラーを熱で反応させて画像を形成し、その後、光照射して定着させることができる光定着型感熱記録材料が提案されている（佐藤弘次ら「画像電子学会誌」、第11巻、第4号（1982）、290-296頁、など）。

【0005】

しかしながら、ジアゾニウム塩を用いた記録材料は、化学的活性が高いため、低温であっても保存中にジアゾニウム塩とカプラーとが徐々に反応し、貯蔵寿命（シェルフライフ）が短いとの欠点があった。これに対する一つの解決手段として、ジアゾニウム塩をマイクロカプセルに封入し、カプラーや水、塩基性化合物

から隔離する方法が提案されている（宇佐美智正ら「電子写真学会誌」、第26巻、第2（1987）、115～125頁）。

【0006】

また、感熱記録材料の応用分野の一つとして、多色感熱記録材料が注目されてきている。感熱記録による多色画像の再現は、電子写真記録方式やインクジェット方式に比べて難しいと言われてきたが、この点に関してはすでに、支持体上にマイクロカプセル内に封入された電子供与性染料前駆体と顕色剤とを主成分とする感熱発色層又はマイクロカプセル内に封入されたジアソニウム塩と該ジアソニウム塩と加熱時に反応して発色するカップラーを含有する感熱発色層を2層以上積層することによって多色感熱記録材料を得られることが知見されている。このような多色感熱記録材料においては、単色の感熱記録材料に比べて、優れた色再現性を得るためにマイクロカプセルの熱発色特性を高度に制御することが要求される。

【0007】

従来、電子供与性染料前駆体やジアソニウム塩化合物をマイクロカプセル中に封入させるには、一般に有機溶媒中にこれらの化合物を溶解させ（油相）、これを水溶性高分子の水溶液中（水相）に加えて乳化分散させている。このとき、壁材となるモノマー或いはプレポリマーを有機溶媒相側か水相側の何れかに添加しておくことにより、有機溶媒相と水相との界面に高分子壁を形成させ、マイクロカプセル化することができる。これらの方法については「マイクロカプセル」（近藤朝士、日刊工業新聞社（1970））及び「マイクロカプセル」（近藤保ら、三共出版（1977））に詳しく記載されている。形成されるマイクロカプセル壁としては、ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ポリウレア、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリアミド（ナイロン）など様々なものが使用可能である。中でも、ポリウレアやポリウレタンは、そのガラス転移温度が室温乃至200℃程度にあるためカプセル壁が熱応答性を示し、感熱記録材料を設計するのに好適である。

【0008】

マイクロカプセルの製法としては、ポリウレタン或いはポリウレア壁を有する

マイクロカプセルを得る場合、まず有機溶媒中にジアゾニウム塩や電子供与性染料前駆体を溶解し、これに多価イソシアネート化合物を添加し、この有機相溶液を水溶性高分子水溶液中で乳化させる。その後、水相に重合反応促進の触媒を添加するか又は乳化液の温度を上げて多価イソシアネート化合物を水等の活性水素を有する化合物と重合させてカプセル壁を形成させる方法が従来から知られている。

【 0 0 0 9 】

上記ポリウレア或いはポリウレタン壁の形成材料である多価イソシアネート化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシナネートとトリメチロールプロパンの付加体、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加体が主として使用されている（特開昭62-212190号公報及び特開平4-26189号公報）。しかしながら、上記のような多価イソシアネート化合物を用いたポリウレア或いはポリウレタンのカプセル壁であっても、前述したジアゾニウム塩を用いた際の短いシェルフライフについてはまだ十分に改善されていない。即ち、シェルフライフが十分に長くない感熱記録材料は、製造後、使用するまでの間に、例えば高温高湿の条件下に曝された場合に、「かぶり」と呼ばれる地肌の発色が現われ、印字画像の視認性を低下させる。従って、高い発色性を維持しながらシェルフライフを更に向上させることが求められている。

【 0 0 1 0 】

前記多色感熱記録材料においては、シアン、マゼンタ及びイエローのそれぞれの感熱記録層が設けられており、これらは異なった加熱温度の付与により印字されることから、通常の感熱記録材料の感熱記録層に比べて更に優れた熱応答性が求められる。上記従来のポリウレア或いはポリウレタンのカプセル壁は、この要求を十分に満たすとは言えない。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、特に感熱記録材料として好適に使用することができる、耐熱性及び分散性に優れ、カプセル壁の架橋密度をコントロールすることが

可能なマイクロカプセル及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> マイクロカプセルのカプセル壁が、ヒドロキシル基を分子末端に有する樹状分岐分子と、イソシアネート化合物と、分子中に2個以上の活性水素を有する化合物との重合により得られるポリマーからなることを特徴とするマイクロカプセルである。

<2> 前記分子中に2個以上の活性水素を有する化合物が、アミノ基を分子末端に有する樹状分岐分子である前記<1>に記載のマイクロカプセルである。

<3> 樹状分岐分子が、樹状分岐ポリマー及びデンドロンから選択される前記<1>又は<2>に記載のマイクロカプセルである。

<4> 樹状分岐ポリマーが、デンドリマーである前記<3>に記載のマイクロカプセルである。

<5> 樹状分岐ポリマーが、ハイパーブランチポリマーである前記<3>に記載のマイクロカプセルである。

<6> マイクロカプセルの平均粒径が0.05～50 μm である前記<1>から<5>のいずれかに記載のマイクロカプセルである。

<7> ジアゾニウム塩及び／又は電子供与性染色前駆体を内包する前記<1>から<6>のいずれかに記載のマイクロカプセルである。

<8> 水溶液中で、ポリイソシアネート化合物と、分子末端にヒドロキシル基を有する樹状分岐分子と、分子末端にアミノ基を有する樹状分岐分子とを重合させてマイクロカプセル壁を形成することを特徴とするマイクロカプセルの製造方法である。

【0013】

前記<1>に記載のマイクロカプセルのカプセル壁は、ヒドロキシル基を分子末端に有する樹状分岐分子と、イソシアネート化合物と、分子中に2個以上の活性水素を有する化合物、特にアミノ基を分子末端に有する樹状分岐分子との重合により得られるポリマーから形成される。前記樹状分岐分子は分子末端に多数の

アミノ基及びヒドロキシル基を有しているので、該アミノ基及びヒドロキシル基が架橋点となって架橋密度が増すと共に、水素結合部位も増すため、カプセルの熱応答を高めることができる。

【 0 0 1 4 】

前記< 8 >に記載のマイクロカプセルの製造方法は、水溶液中で、ポリイソシアネート化合物と、分子末端にヒドロキシル基を有する樹状分岐分子と、分子末端にアミノ基を有する樹状分岐分子とを重合させる。これにより、架橋密度高く、熱応答性の優れたマイクロカプセル壁を効率よく形成することができる。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明のマイクロカプセルは、そのカプセル壁が、ヒドロキシル基を分子末端に有する樹状分岐分子と、イソシアネート化合物と、分子中に 2 個以上の活性水素を有する化合物との重合により得られるポリマー（ポリウレア及び／又はポリウレタン）から形成される。

なお、前記マイクロカプセルの平均粒径は 0. 0 5 ～ 5 0 μ m が好ましく、0. 1 ～ 2 0 μ m がより好ましい。

【 0 0 1 6 】

（ヒドロキシル基を分子末端に有する樹状分岐分子）

前記ヒドロキシル基を分子末端に有する樹状分岐分子としては、分子末端にヒドロキシル基を有すれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、樹状分岐ポリマー、デンドロンなどが挙げられる。

前記樹状分岐ポリマーとしては、例えば、ハイパーブランチポリマー、分岐の中心であるコアより規則的に逐次分岐されたデンドリマー、などが好適に挙げられる。

前記デンドロンは、コアに分岐のない置換基を残しながら他は規則的に逐次分岐された構造体である。

前記デンドリマー及びデンドロンの世代数については、特に制限はないが、通常 1 ～ 6 世代が合成の容易性の点から好ましく、1 ～ 4 世代がより好ましい。

【 0 0 1 7 】

前記樹状分岐分子の質量平均分子量は、特に制限されないが、200～1,000,000が好ましく、500～500,000がより好ましい。

また、樹状分岐分子の平均粒径は、特に制限されないが、1～100nmが好ましく、1～50nmがより好ましい。

【0018】

前記樹状分岐分子は、樹状分岐構造をその構造の一部に有する分子であってもよく、例えば、前記樹状分岐ポリマーの表面の官能性基を、高分子又は他の材料と結合させてなる分子であってもよい。或いは、前記樹状分岐ポリマーをその構造の一部として有する分子であってもよく、具体的には、デンドリマーの表面が高分子主鎖に結合した分子、或いは、デンドロンの分岐の中心が高分子主鎖に結合した分子、などであってもよい。

【0019】

前記デンドリマーとしては、例えば、G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. フェグトレ著「Dendrimers and Dendrons」(2001年、WILEY-VCH発行)、C. J. Hawker et al; J. Chem. Soc., Commun., 第1010頁(1990年)、D. A. Tomalia et al; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29巻, 第138頁(1990年)、C. J. Hawker et al; J. Am. Chem. Soc., 112巻, 第7638頁(1990年)、J. M. J. Frechet, ; Science, 263巻, 第1710頁(1994年)などの文献に記述されているものが好適に挙げられる。

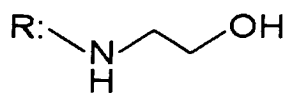
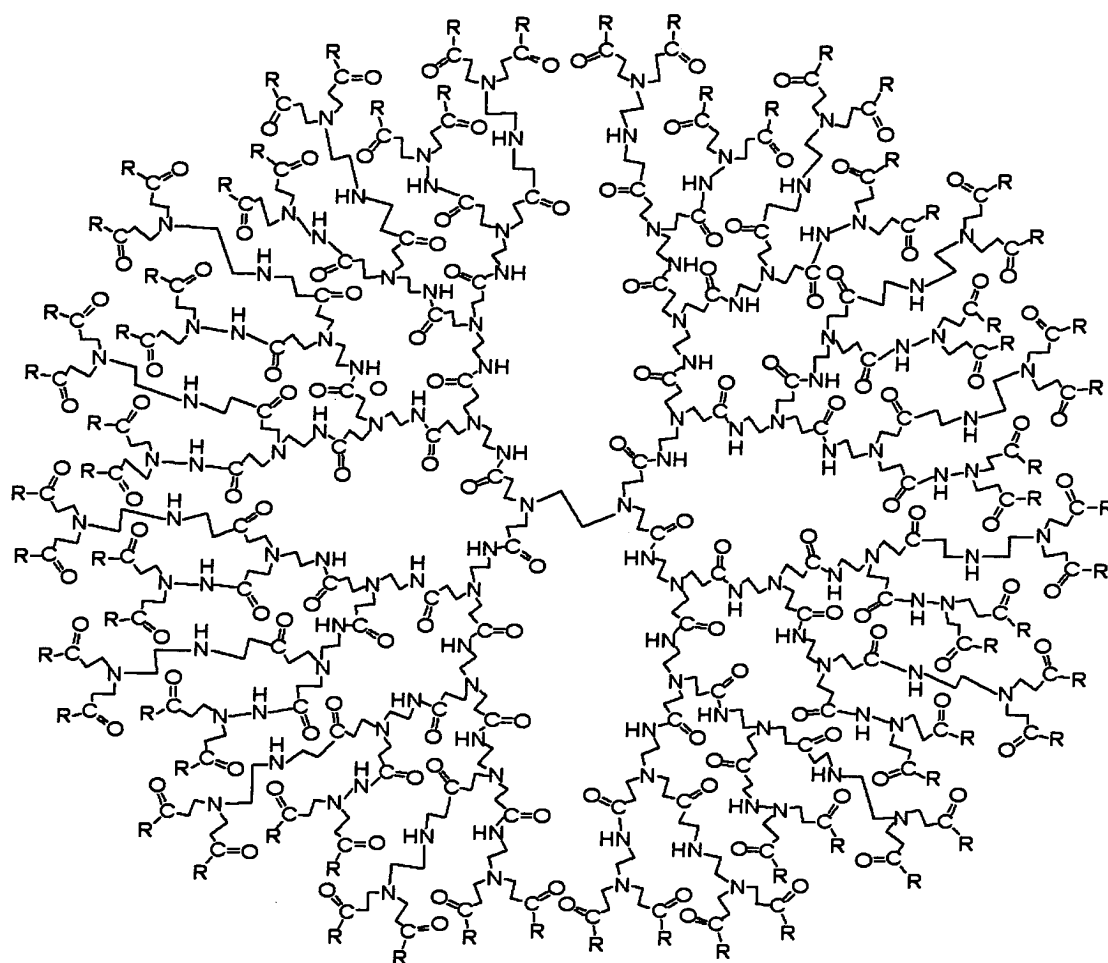
【0020】

前記ヒドロキシル基を分子末端に有するデンドリマーの具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、例えば、以下に示すデンドリマー(1)～(4)が好適に挙げられる。

【0021】

<デンドリマー(1)>

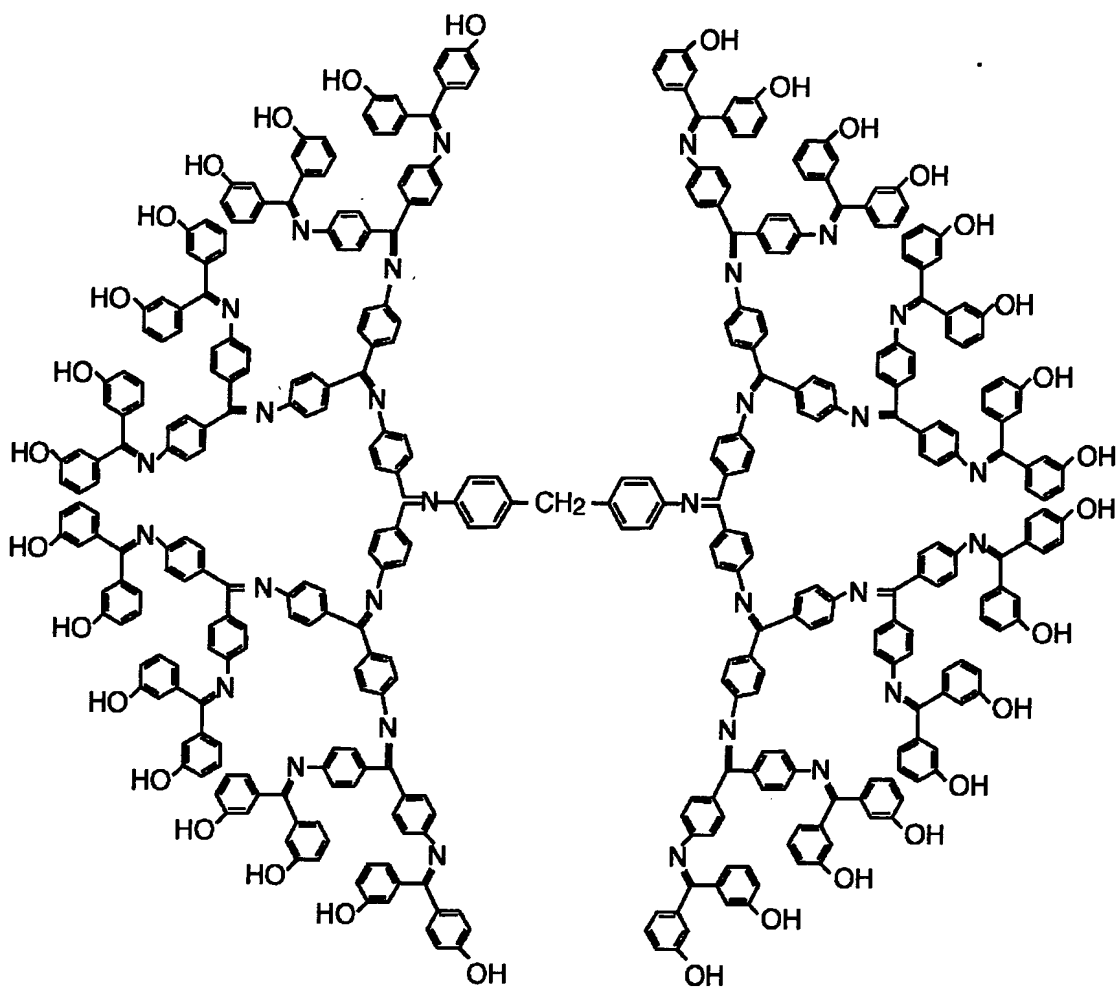
【化1】



【0022】

<デンドリマー (2)>

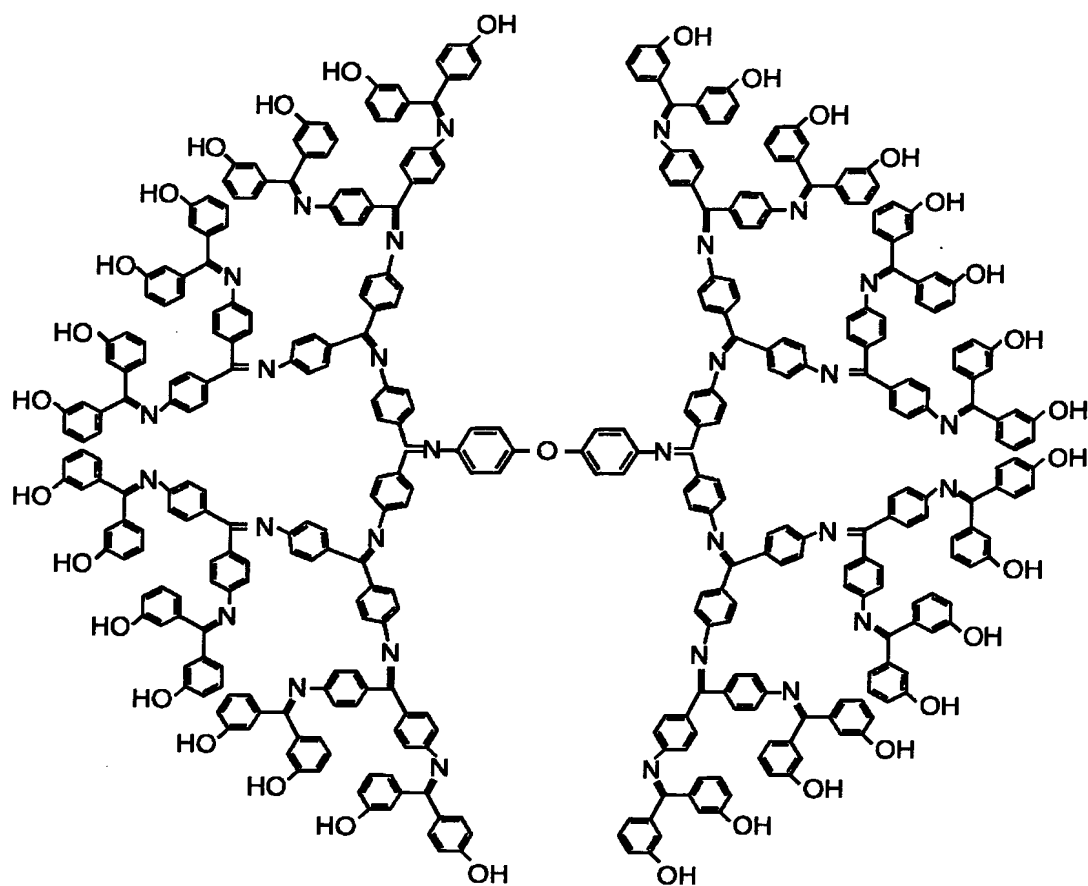
【化 2】



【 0 0 2 3 】

< デンドリマー (3) >

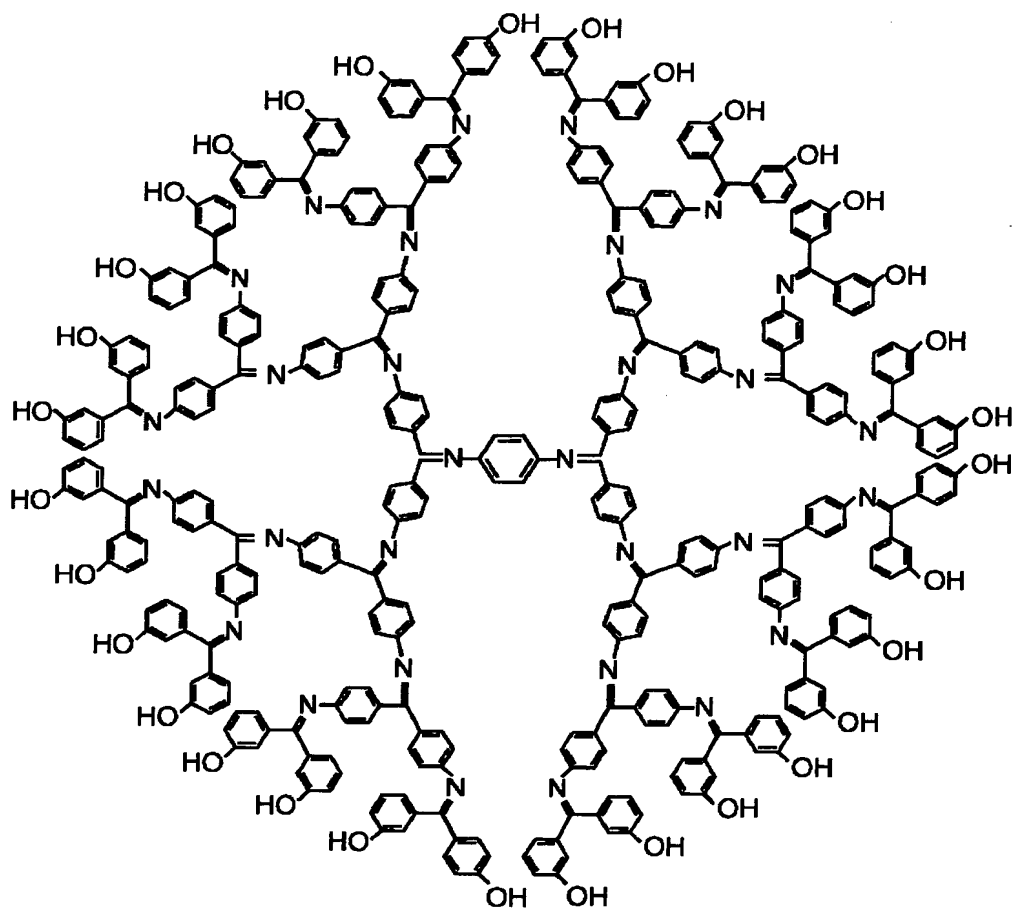
【化 3】



【0024】

<デンドリマー (4)>

【化 4】



【0025】

前記分子末端にヒドロキシル基を有する樹状分岐分子の配合量は、マイクロカプセル壁材の全固形分質量に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましい。

【0026】

本発明においては、上記分子末端にヒドロキシル基を有する樹状分岐分子以外にも、必要に応じて他のポリオール化合物を配合することができる。

前記他のポリオール化合物としては、例えば、水、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ピナコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-ドデカンジオール

、1, 12-ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3, 5-シクロヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトール、1, 4-ベンゼンジメタノール、3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビスインダン-5, 5', 6, 6'-テトラオール等を挙げることができる。

【0027】

(イソシアネート化合物)

前記イソシアネート化合物としては、前記分子末端にヒドロキシル基を有する樹状分岐分子と反応して付加物を形成することができるものであれば特に制限はなく、分子中に2個のイソシアネート基を有する2官能イソシアネートが好ましく、公知の化合物を使用することができる。

これらは、芳香族イソシアネート化合物、脂肪族イソシアネート化合物などが挙げることができ、特に、芳香族イソシアネート化合物が好ましい。

【0028】

具体的には、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-ビフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、4-クロロキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、2-メチルキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシ

アネート、シクロヘキシレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン及び1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンなどが挙げられる。これらの中で、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート及びキシリレン-1, 3-ジイソシアネートが好ましく、特にキシリレン-1, 4-ジイソシアネート及びキシリレン-1, 3-ジイソシアネートが好ましい。

【 0 0 2 9 】

前記分子末端にヒドロキシル基を有する樹状分岐分子と、前記分子中に2個のイソシアネート基を有する2官能イソシアネートとの付加物は、例えば、分子末端にヒドロキシル基を有するデンドリマーと2官能イソシアネートを有機溶剤中で、攪拌しながら加熱（50～100℃）することにより、或いはオクチル酸第1錫等の触媒を添加しながら比較的低温（40～70℃）で加熱して、得ることができる。一般に、分子末端にヒドロキシル基を有する樹状分岐分子のヒドロキシル基のモル数の0.8～1.5倍のモル数の2官能イソシアネートが使用される。

【 0 0 3 0 】

一般に、分子末端にヒドロキシル基を有する樹状分岐分子及びその他のポリオール等を合わせたヒドロキシル基のモル数の0.8～1.5倍のモル数の2官能イソシアネートが使用される。

【 0 0 3 1 】

なお、マイクロカプセルの原料であるイソシアネート化合物として、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する他の多官能イソシアネート化合物とを併用することができる。

このような分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物としては、キシレンジイソシアネート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びその水添物、及びイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネーなどの公知の化合物が挙げることができ

る。更にこれらの化合物を主原料としこれらの3量体（ビュレット或いはイソシアヌレート）の他トリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体（付加物）として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物なども用いることができる。特に、キシレンジイソシアネート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びその水添物を主原料としこれらの3量体（ビュレット或いはイソシアヌレート）の他トリメチロールプロパンとのアダクト体として多官能としたもの好ましい。

これらの化合物については「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（岩田敬治編、日刊工業新聞社発行（1987））に記載されている。

【0032】

（分子中に2個以上の活性水素を有する化合物）

前記分子中に2個以上の活性水素を有する化合物は、特に制限はないが、活性水素を有する官能基としては水酸基、アミノ基、カルボキシル基などが挙げられ、これらの中でも、アミノ基が好ましく、アミノ基を分子末端に有する樹状分岐分子が好適である。

このようなアミノ基を分子末端に有する樹状分岐分子としては、ハイパーブランチポリマー、デンドリマー及びデンドロンのいずれかが好適である。

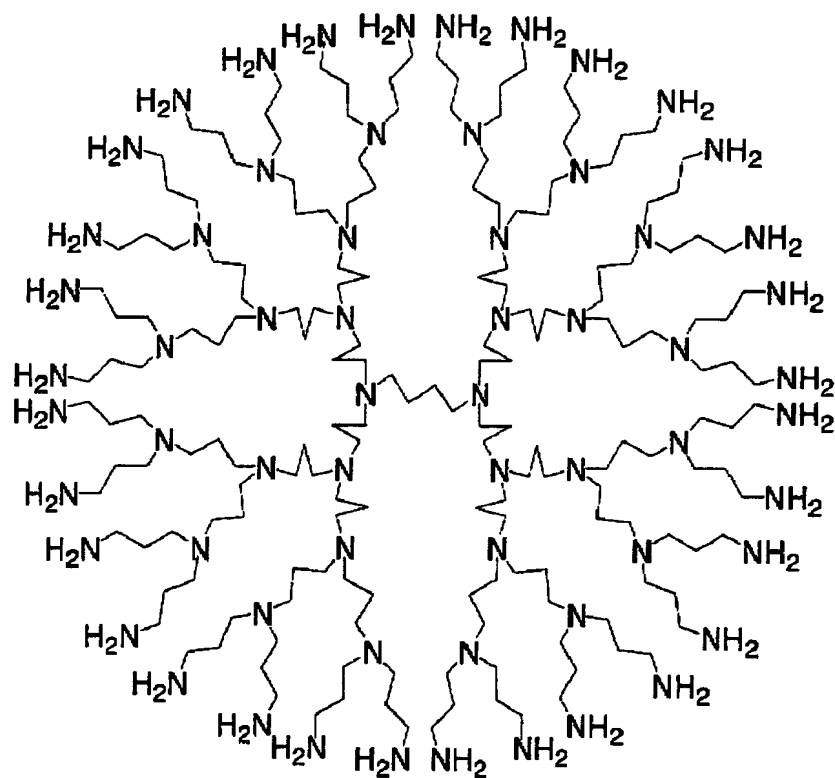
【0033】

前記アミノ基を分子末端に有するデンドリマーの具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、例えば、以下に示すデンドリマー（5）～（13）が好適に挙げられる。

【0034】

<デンドリマー（5）>

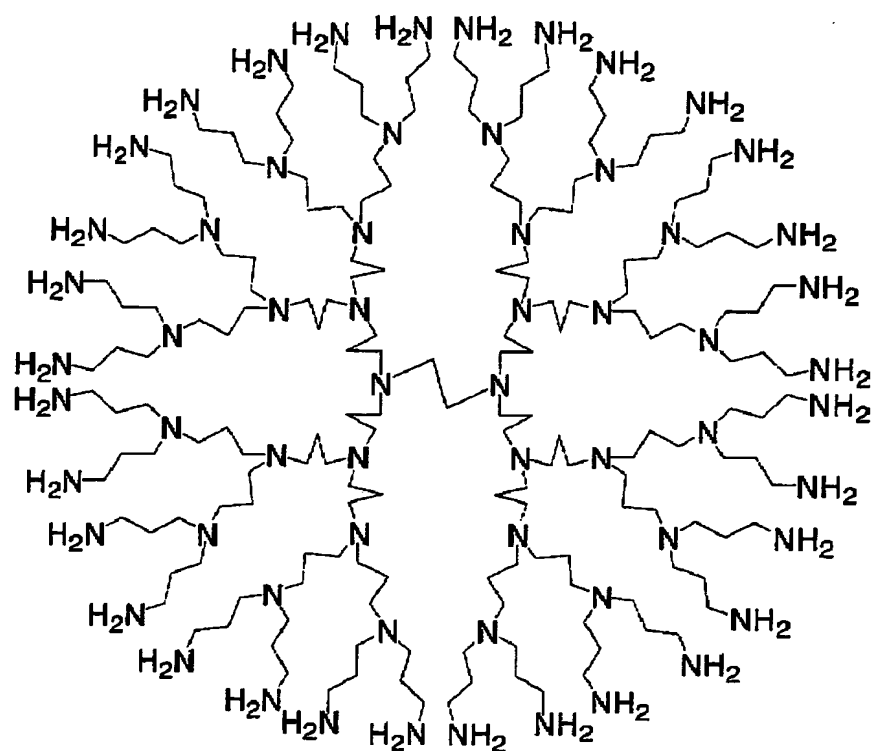
【化5】



【0035】

<デンドリマー(6)>

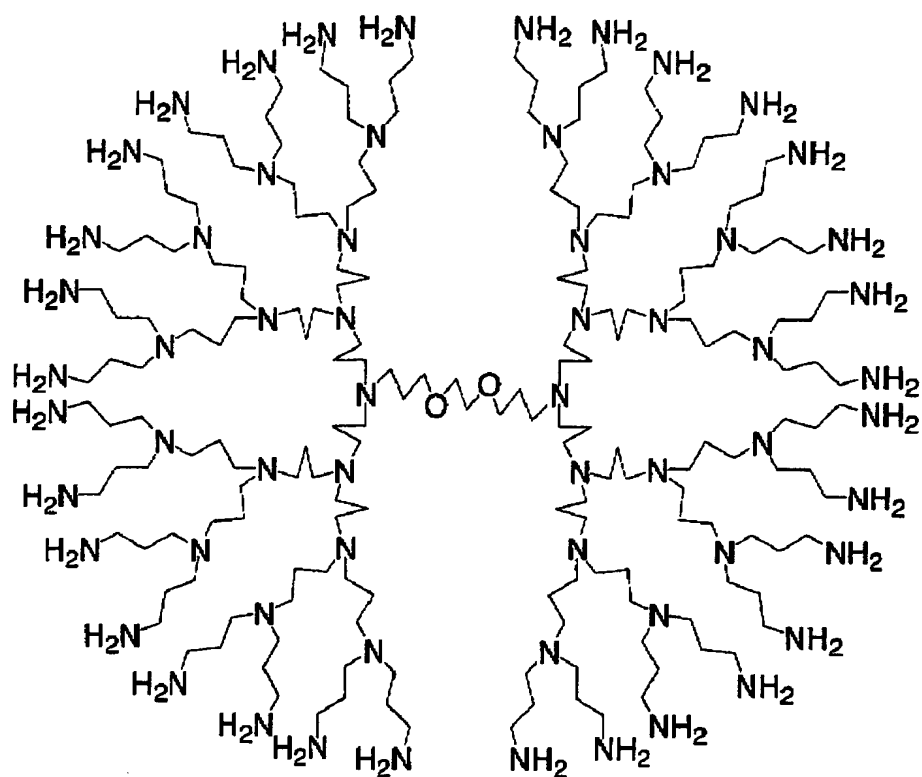
【化 6】



【 0 0 3 6】

<デンドリマー (7)>

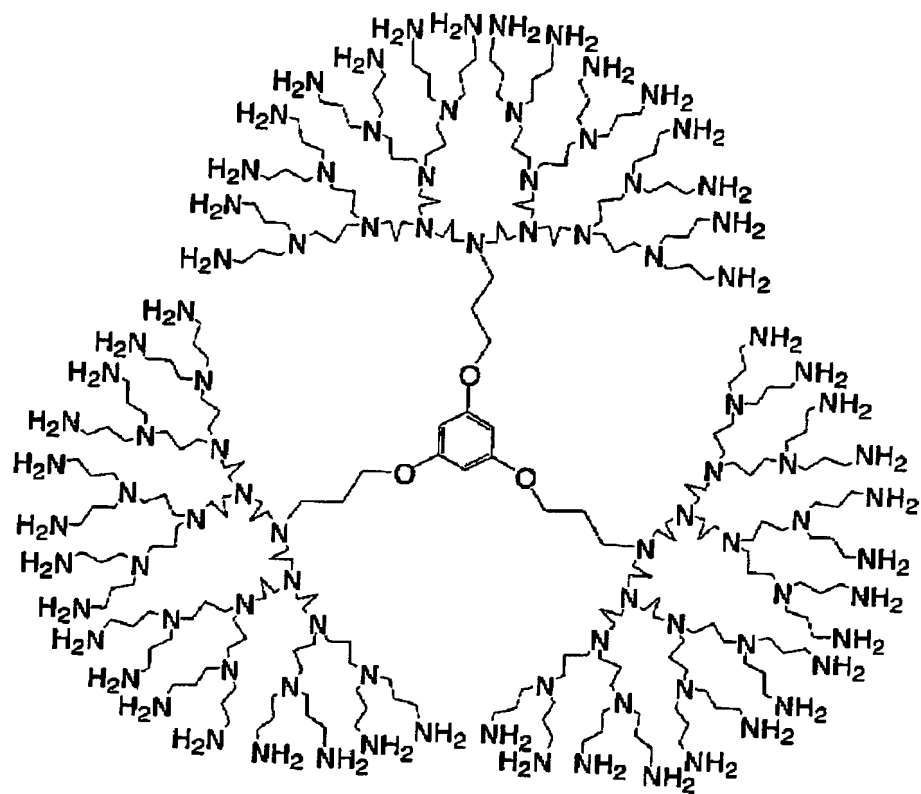
【化 7】



【 0 0 3 7 】

< デンドリマー (8) >

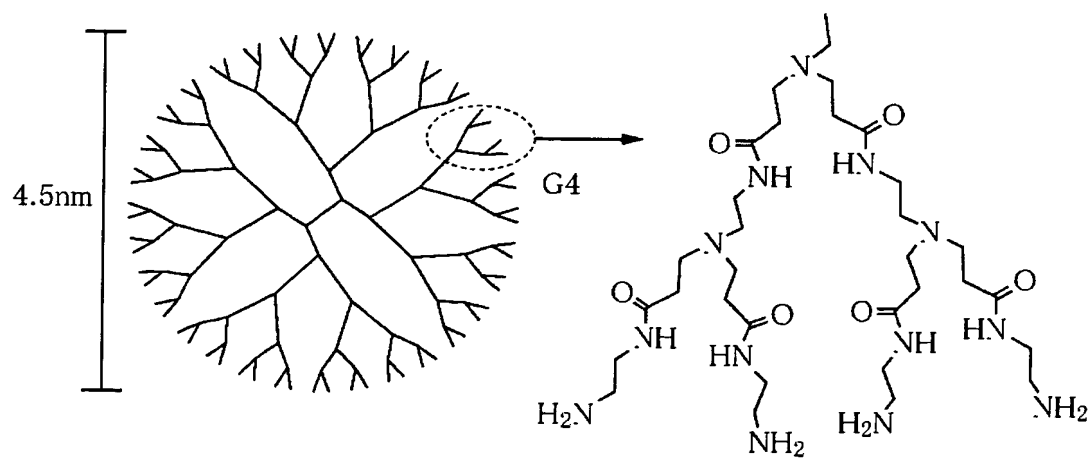
【化 8】



【0038】

<デンドリマー (9)>

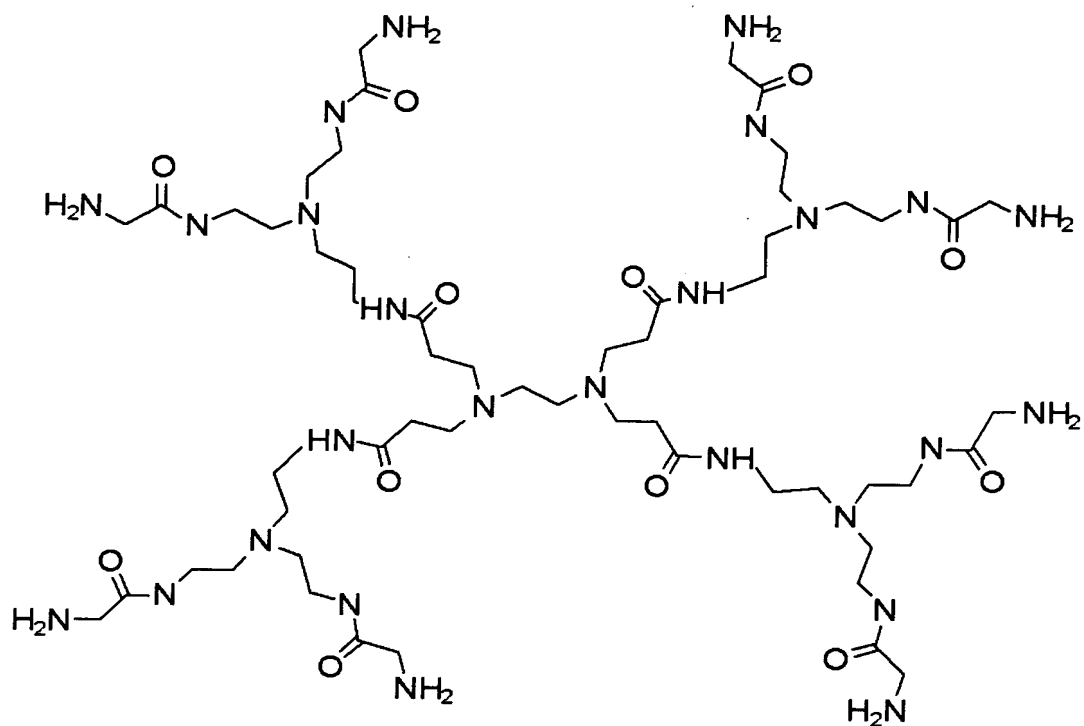
【化 9】



【0039】

<デンドリマー (10)>

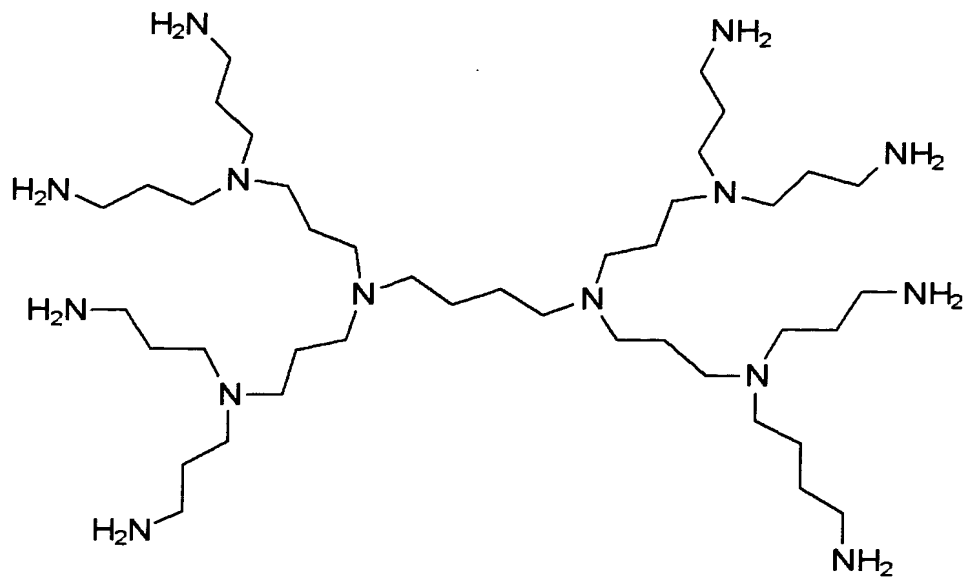
【化10】



【0040】

<デンドリマー (11)>

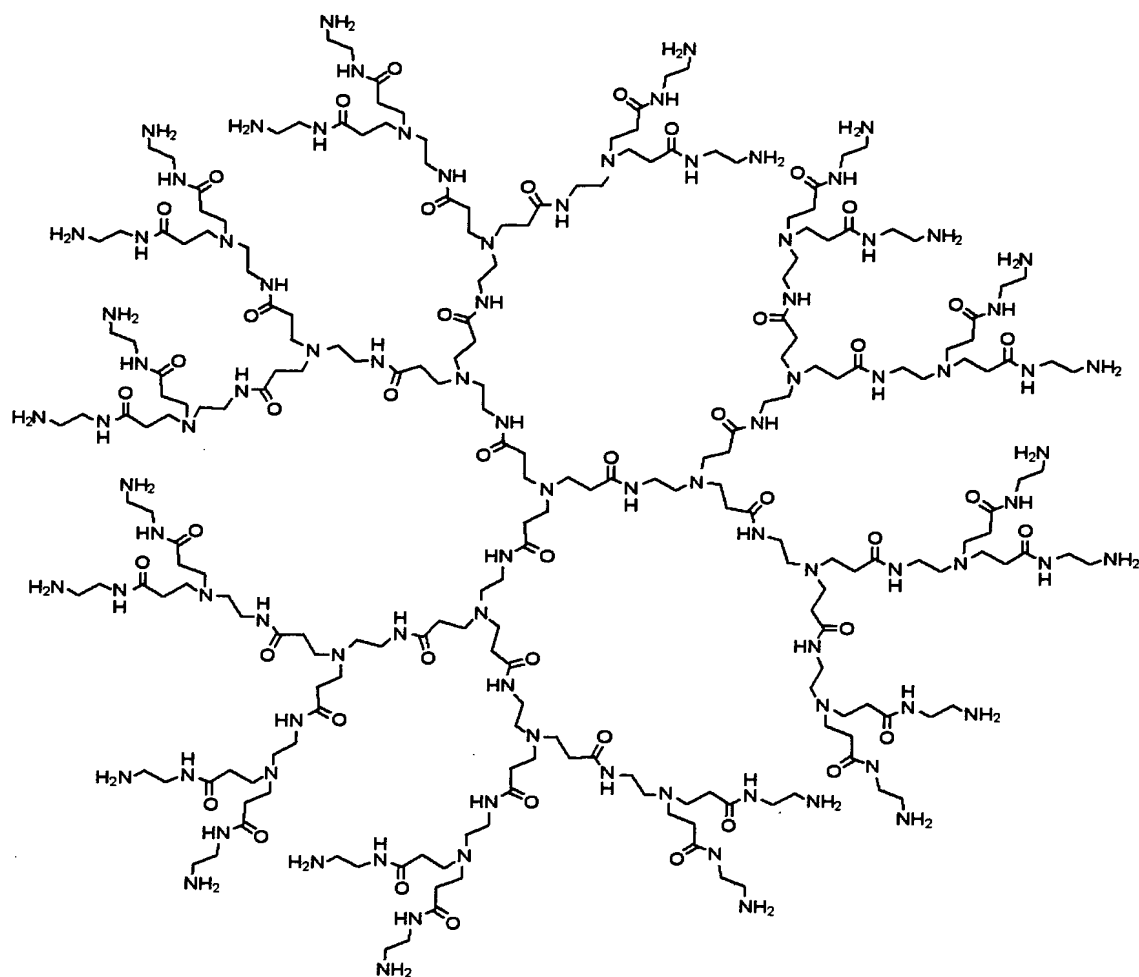
【化 1 1】



【0041】

<デンドリマー (12)>

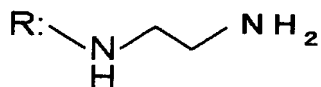
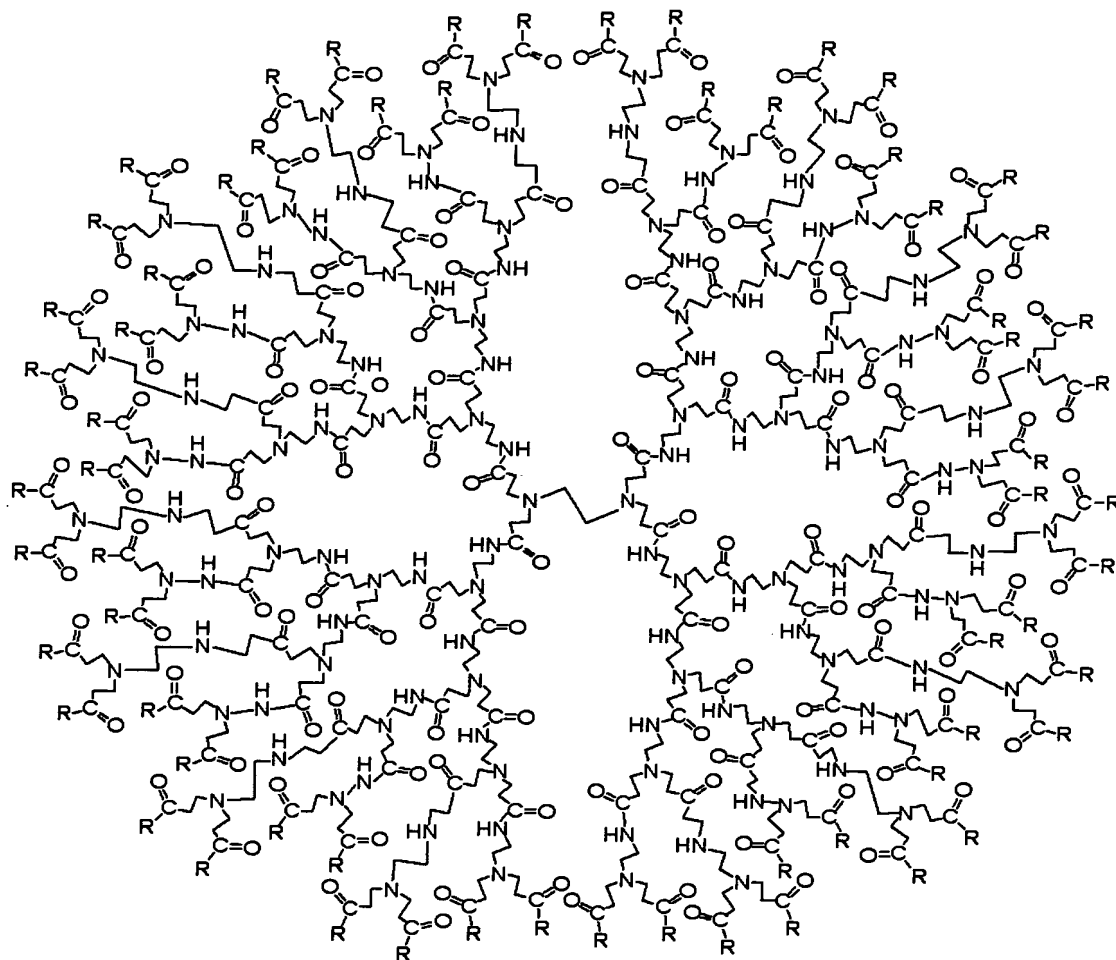
【化12】



【0042】

<デンドリマー(13)>

【化 13】



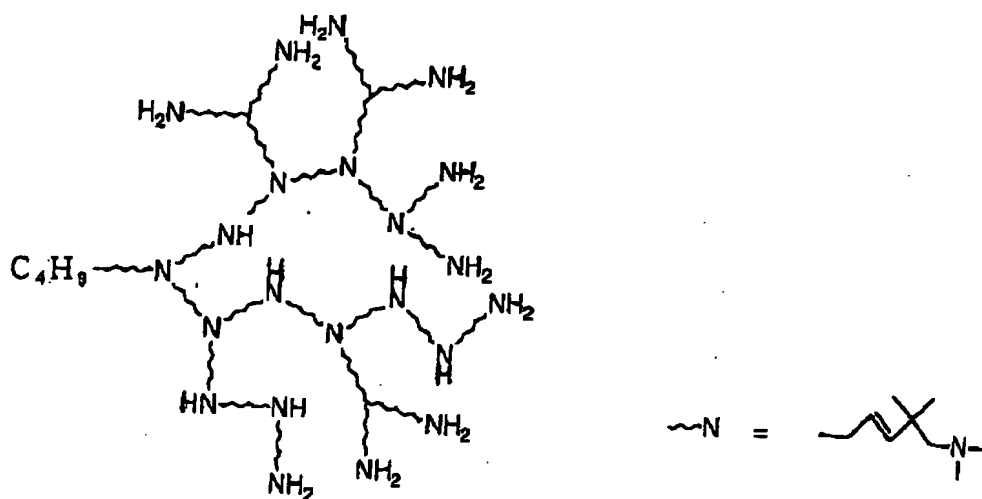
【0043】

前記アミノ基を分子末端に有するハイパーブランチポリマーの具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、例えば、以下に示すハイパーブランチポリマー(1)～(2)が好適に挙げられる。

【0044】

<ハイパーブランチポリマー(1)>

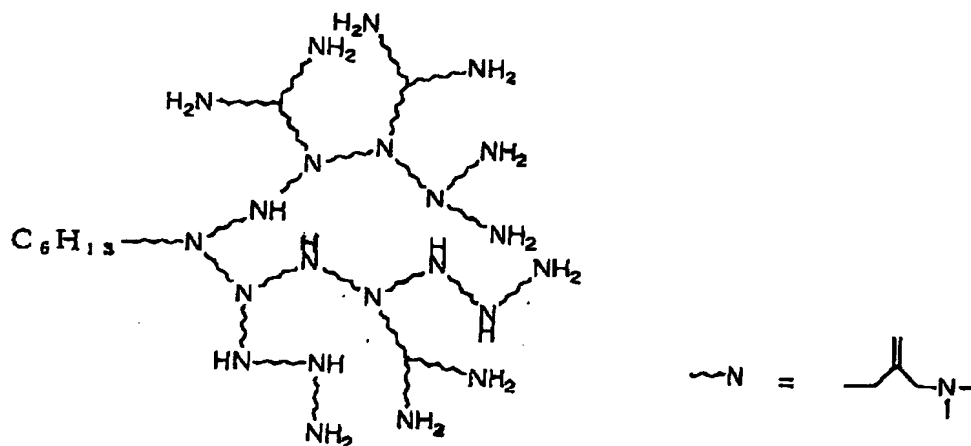
【化 14】



【0045】

<ハイパーブランチポリマー (2)>

【化 15】



【0046】

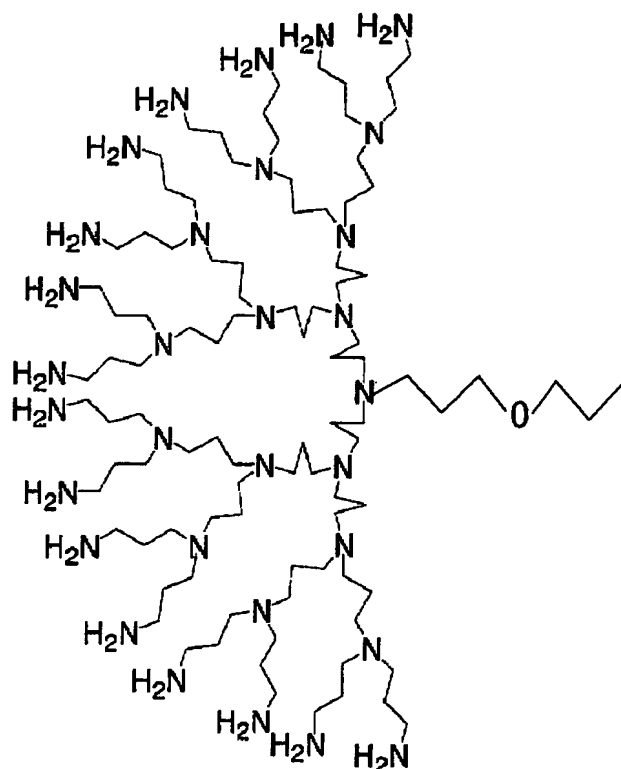
前記アミノ基を分子末端に有する、デンドロンの具体例としては、特に制限は

なく、目的に応じて適宜選定することができ、例えば、以下に示すデンドロン（1）～（2）が好適に挙げられる。

【0047】

<デンドロン（1）：プロピレンイミン型デンドロン>

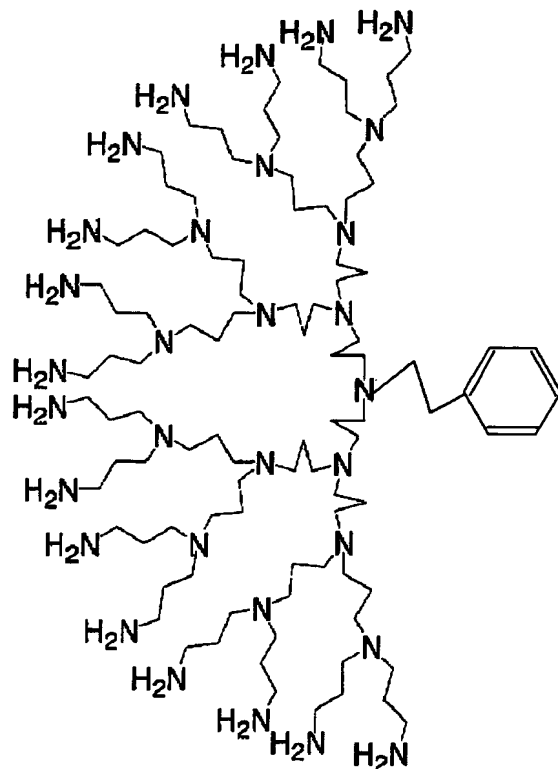
【化16】



【0048】

<デンドロン（2）：プロピレンイミン型デンドロン>

【化 17】



【0049】

これらの中でも、ポリアミドアミン型デンドリマー（上記式（9），（10），（12））及びポリプロピレンイミン型デンドリマー（上記式（5），（6），（11），（13））が、カプセル壁の耐熱性の向上を図れる点から好ましい。

【0050】

前記デンドリマーのうち、トリメチレンイミン骨格を含むデンドリマーの製造方法としては、特に制限はなく、適宜選定することができるが、以下の方法などが挙げられる。

例えば、国際特許（WO-A）第9314147号明細書、及び国際特許（WO-A）第9502008号明細書などに記載されているように、アンモニア及

び2個以上の1級アミノ基を含有する化合物を出発物質とし、アクリロニトリルを反応させてシアノエチル化した後、ニトリル基を触媒の存在下で、水素又はアンモニアを用いて1級アミノ基に還元し（G1）、次いで、シアノエチル化と1級アミノ基への還元を3度繰り返して（G2→G3→G4）合成する方法などが挙げられる。

前記製造方法においては、出発物質として、アンモニアの他、1級アミノ基、アルコール、フェノール、チオール、チオフェノール及び2級アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する化合物を用いてもよい。

【0051】

前記デンドリマーのうち、アミドアミン骨格を含むデンドリマーの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができるが、以下の方法などが挙げられる。

例えば、特公平7-2840号公報、特公平7-57735号公報、特公平7-57736号公報、特開平7-267879号公報、及び、特開平11-140180号公報に記載されているように、先ず、第1級アミノ基を有する化合物を出発物質とし、そのアミノ基に2当量のメチルアクリレートとを反応させ（マイケル付加反応）、窒素分枝部を有する2官能のメチルエステル化合物とし、次いでメチルエステルに対し1級アミノ基を有するジアミン化合物の一方を反応させ（エステル／アミド交換反応）、他方の1級アミノ基を残す（G1）。次いで、2当量のメチルアクリレートとの反応により、メチルエステルに対し1級アミノ基を有するジアミン化合物の一方を反応させ、他方の1級アミノ基を残す反応を3度繰り返して（G2→G3→G4）合成する方法などが挙げられる。

【0052】

前記製造方法においては、出発物質として、アンモニアのほか、1級アミノ基、アルコール、フェノール、チオール、チオフェノール、及び、2級アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する化合物を用いてもよい。

【0053】

前記ハイパーブランチポリマーの製造方法としては、例えば、M. Suzuki et al; *Macromolecules*, 25巻, 7071頁（199

2)、同31巻、1716頁(1998)に記載されているように、一級アミンを求核成分とし、パラジウム触媒による環状化合物の開環重合による合成方法等が挙げられる。

【0054】

本発明においては、前記アミノ基を分子末端に有する樹状分岐分子以外にも、他の分子中に2個以上の活性水素を有する化合物を併用することができる。

このような化合物としては、例えば、水、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系化合物、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の多価アミン系化合物などが挙げられる。

【0055】

前記分子中に2個以上の活性水素を有する化合物の配合量としては、マイクロカプセル壁材の全固形分質量に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましい。

【0056】

次に、本発明のマイクロカプセル中に内包される電子供与性染料前駆体としてはトリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物等が挙げられるが、特にトリアリールメタン系化合物及びキサンテン系化合物が、発色濃度が高く有用である。

【0057】

これらの具体例としては、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6ジメチルアミノフタリド(即ちクリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノ)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,3-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(o-メチル-p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(p-クロロアニリノ)ラクタム

、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソアミルエチルアミノフルオラン、2-(α -クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルピロジナフトピラン、3-プロピルスピロジベンゾピラン等が挙げられる。

【0058】

本発明マイクロカプセルに内包されるジアゾニウム塩は、公知のものを使用することができる。ジアゾニウム塩とは下記一般式： ArN_2X^- [式中Arはアリール基を表わし、そして X^- は酸アニオンを表す。] で表わされる化合物を意味する。

【0059】

前記ジアゾニウム塩は、フェノール化合物或いは活性メチレンを有する化合物と反応し、いわゆる染料を形成し、さらに光（一般的には紫外線）照射により分解し、脱窒素してその活性を失うものである。ジアゾニウム塩の具体例としては、2,5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-クロルベンゼンチオジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ)-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、4-N,N-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、及び4-N-ヘキシル-N-トリルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジ

アゾニウムの塩を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

ジアゾニウム塩の酸アニオンには、ヘキサフルオロフォスフェート、テトラフルオロボレート、1, 5-ナフタレンスルホネート、パーフルオロアルキルカルボネート、パーフルオロアルキルスルフォネート、塩化亜鉛及び塩化錫などの酸アニオンを用いることができる。好ましくは、ヘキサフルオロフォスフェート、テトラフルオロボレート及び1, 5-ナフタレンスルホネートの酸アニオンが、水溶性が低く、有機溶剤に可溶であるので好適である。本発明においては、異なる2種以上のジアゾニウム塩を任意の比率で混合して用いることができる。

【 0 0 6 1 】

ジアゾニウム塩と反応して色素を形成するカプラーは、乳化分散及び／又は固体分散することにより微粒子化して使用される。カプラーの具体例としてはレゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプルピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)-2-メチルカーボネイトシクロヘキサン-3, 5-ジオン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)シクロヘキサン-3, 5-ジオン、N-フェニル-N-ドデシルバルビツール酸、及びN-フェニル-N-(3-ステアリルオキシ)ブチルバルビツール酸を挙げることができる。これらのカプ

ラーは2種以上併用し目的の発色色相を得ることもできる。

【0062】

さらに、色素形成反応を促進させるために、乳化分散及び／又は固体分散して微粒子化した塩基化合物を添加するのが一般的である。塩基物質としては無機或いは有機の塩基化合物のほか、加熱時に分解等によりアルカリ物質を放出するような化合物も含まれる。代表的なものとしては、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素及びチオ尿素さらにそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物があげられる。これらの具体例としてはトリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2, 4, 5-トリフリル-2-イミダゾリン、1, 2-ジフェニル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N'-ジベンジルピペラジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、及び2-ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾールを挙げることができる。これらは、2種以上併用することもできる。

【0063】

本発明のマイクロカプセルは、例えば、下記のようにして作製することができる。マイクロカプセルの芯を形成するための疎水性溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましい。具体的には、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、ジフェニルエタンアルキル付加物、アルキルビフェニル、塩素化パラフィン、リン酸トリクレジルなどの磷酸系誘導体、マレイン酸-ジ-2-エチルヘキシル等のマレイン酸エステル類、及びアジピン酸エステル類などを挙げることができる。これらは2種以上混合して用い

てもよい。ジアゾニウム塩や電子供与性染料前駆体のこれらの疎水性溶媒に対する溶解度が充分でない場合は、更に低沸点溶剤を併用することができる。併用する低沸点有機溶媒としては、沸点40～100℃の有機溶媒が好ましく、具体的には酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン及びアセトンなどを挙げることができる。また、これらを2種以上混合して用いてもよい。低沸点（沸点約100℃以下のもの）の溶媒のみをカプセル芯に用いた場合には、溶媒は蒸散し、カプセル壁とジアゾニウム塩や電子供与性染料前駆体のみが存在するいわゆるコアレスカプセルが形成され易い。

【0064】

ジアゾニウム塩の種類によってはマイクロカプセル化反応中の水相側へ移動する場合があります、これを抑制するために、あらかじめ酸アニオンを水溶性高分子溶液中に適宜添加しても良い。この酸アニオンとしては、 PF_6^- 、 $\text{B}(-\text{Ph})_4^-$ [Phはフェニル基]、 ZnCl_2^- 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$ (nは1～9の整数) 及び $\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_3^-$ (pは1～9の整数) を挙げることができる。

【0065】

マイクロカプセル化において、界面活性剤を油相或いは水相の何れに添加して使用しても良いが、有機溶媒に対する溶解度が低いために水相に添加する方が容易である。添加量は油相の質量に対し0.1～5質量%、特に0.5～2質量%が好ましい。一般に乳化分散に用いる界面活性剤は、比較的長鎖の疎水基を有する界面活性剤が優れているとされており「界面活性剤便覧」(西一郎ら、産業図書発行(1980))、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸などのアルカリ金属塩を用いることができる。

【0066】

本発明において、界面活性剤(乳化助剤)として芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物や芳香族カルボン酸塩のホルマリン縮合物などの化合物を使用することもできる。

【0067】

前記ジアゾニウム塩(或いは電子供与性染料前駆体)、高沸点溶媒等からなる

溶液と本発明の多官能イソシアネート化合物（付加物）との混合液（油相）を、界面活性剤及び水溶性高分子からなる水溶液（水相）に添加する。その際、水溶液をホモジナイザー等の高シェア攪拌装置で攪拌させながら、添加することにより乳化分散させる。乳化後、イソシアネート化合物の重合反応触媒を添加するか、乳化物の温度を上昇させてカプセル壁形成反応を行なう。

【 0 0 6 8 】

調製されたジアゾニウム塩を内包したマイクロカプセル液には、更にカップリング反応失活剤を適宜添加することができる。この反応失活剤としての例としては、ハイドロキノン、重亜硫酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、次亜リン酸、塩化第 1 スズ及びホルマリンを挙げることができる。これらの化合物については、特開昭 6 0 - 2 1 4 9 9 2 号公報に記載されている。また通常、カプセル化の過程で、水相中にジアゾニウム塩が溶出することが多いが、これを除去する方法として、濾過処理、イオン交換処理、電気泳動処理、クロマト処理、ゲル濾過処理、逆浸透処理、限外濾過処理、透析処理、活性炭処理などの方法を利用することができる。この中でもイオン交換処理、逆浸透処理、限外濾過処理及び透析処理が好ましく、特に、陽イオン交換体による処理、陽イオン交換体と陰イオン交換体の併用による処理が好ましい。これらの方法については、特開昭 6 1 - 2 1 9 6 8 8 号公報に記載されている。

【 0 0 6 9 】

本発明のマイクロカプセルを用いる感光材料は、白黒又はカラーの撮影及びプリント用感材、印刷感材、刷版、X線感材、医療用感材（例えば、超音波診断機 CRT 撮影感材）、コンピューターグラフィックハードコピー感材、複写機用感材等の数多くの用途がある。

【 0 0 7 0 】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 7 1 】

〔実施例 1〕

(1) イソシアネート付加物の合成

m-キシリレンジイソシアネート (m-XDI) 301.1 g (1.60 モル) と、0.5 mM のデンドリマー〔商品名: Starburst (ポリアミドアミン型デンドリマー (PAMAM)、Aldrich 社製、第4世代、表面に64個のOH基を有する)〕との酢酸エチル (470.7 g) 懸濁溶液に、オクチル酸第一錫 (スタノクト、吉富製薬 (株) 製) 471 mg を酢酸エチル 10 g に溶解した溶液を、攪拌しながら1時間にわたって滴下した。滴下後、攪拌を2時間続け、次いで50℃で3時間攪拌を行った。こうして、イソシアネート付加物 (1) の溶液 (50 質量%) を得た。

【0072】

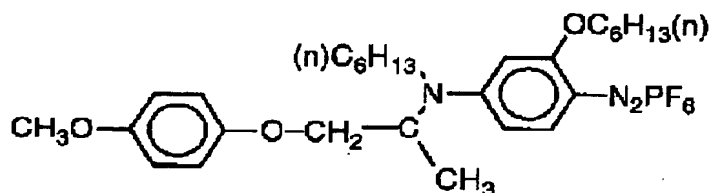
(2) ジアゾニウム塩カプセル乳化液の調製

ジアゾニウム塩として365 nm に分解の最大吸収波長をもつ下記 (B-1) に示す化合物 2.8 部、硫酸ジブチル 2.8 部、2,2-ジメトキシー-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (イルガキュア 651、チバ・ガイギー (株) 製) 0.56 部を酢酸エチル 10.0 部に溶解した。さらに高沸点溶媒であるイソプロピルピフェニル 5.9 部及びリン酸トリクレジル 2.5 部を添加し、加熱して均一に混合した。

【0073】

【化18】

B-1



【0074】

カプセル壁形成材料として、上記 (1) のイソシアネート付加物 (1) 5.7 部とキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物 (タケネート D110N、75 質量% 酢酸エチル溶液、武田薬品 (株) 製) 3.8 部を上記混

合液にさらに添加し、均一に攪拌した。別途、10%質量ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2.0部を加えた6質量%ゼラチン（商品名：MGP-9066、ニッピゼラチン工業（株）製）水溶液64部を用意し、上記ジアソニウム塩の混合液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。

【0075】

（3）カプセル化反応

得られた乳化液に水20部を加え均一化した後、攪拌しながら40℃で30分反応させ、この後60℃に昇温し、3時間カプセル化反応を行った。この後35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂アンバーライトIRA68（オルガノ社製）6.5部、アンバーライトIRC50（オルガノ社製）13部を加え、更に1時間攪拌した。その後イオン交換樹脂をろ過して目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒径は0.64 μm であった。

【0076】

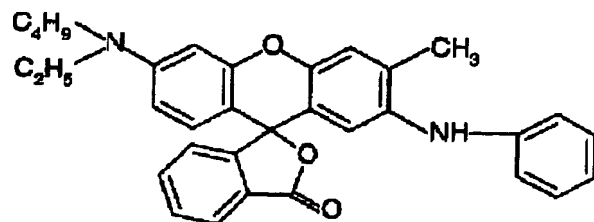
〔比較例1〕

発色成分として、下記構造式（1）で表される電子供与性染料前駆体8.3gを酢酸エチル16.9gに溶解し、カプセル化剤であるタケネートD-110N（武田薬品工業（株）製）（カプセル壁を構成する化合物）のペンタエリスリトールトリメタクリレート（カプセル壁を構成する化合物に重合性基を導入するための化合物）付加体25g（モル比で、タケネートD-110N／ペンタエリスリトールトリメタクリレート=20／5）と、ミリオネートMR200（日本ポリウレタン工業（株）製）2gとを前記酢酸エチルに添加し、20℃で乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に水14gと2.9%のテトラエチレンペンタミン水溶液72gとを加え、攪拌しながら60℃に加温し、2時間後に下記構造式（1）で表される電子供与性染料前駆体を芯に内包した、平均粒径0.5 μm のマイクロカプセル分散液を得た。

【0077】

【化 1 9】

(1)



【 0 0 7 8】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、従来の課題を解決し得る、耐熱性及び分散性に優れ、カプセル壁の架橋密度をコントロールすることが可能な感熱記録材料として好適なマイクロカプセルが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 架橋密度が高く、熱応答性に優れた感熱記録材料に使用することができるマイクロカプセル及びその製造方法の提供。

【解決手段】 マイクロカプセルのカプセル壁が、ヒドロキシル基を分子末端に有する樹状分岐分子と、イソシアネート化合物と、分子中に 2 個以上の活性水素を有する化合物との重合により得られるポリマーからなるマイクロカプセル及びその製造方法を提供する。分子中に 2 個以上の活性水素を有する化合物として、アミノ基を分子末端に有する樹状分岐分子を用いる態様が好適である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 |
| 氏 名 | 富士写真フイルム株式会社 |